

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-214086

(P2000-214086A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーム (参考)

G 0 1 N 21/49
21/47

G 0 1 N 21/49
21/47

Z 2 G 0 5 9
B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-15959

(22) 出願日 平成11年1月25日 (1999.1.25)

(71) 出願人 000206967

大塚電子株式会社

大阪府枚方市招提田近3丁目26-3

(72) 発明者 柴山 充弘

滋賀県大津市清和町15-3

(72) 発明者 則末 智久

大阪府枚方市禁野本町2-11-1517

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

Fターム (参考) 2G059 AA05 BB04 DD13 EE02 FF01

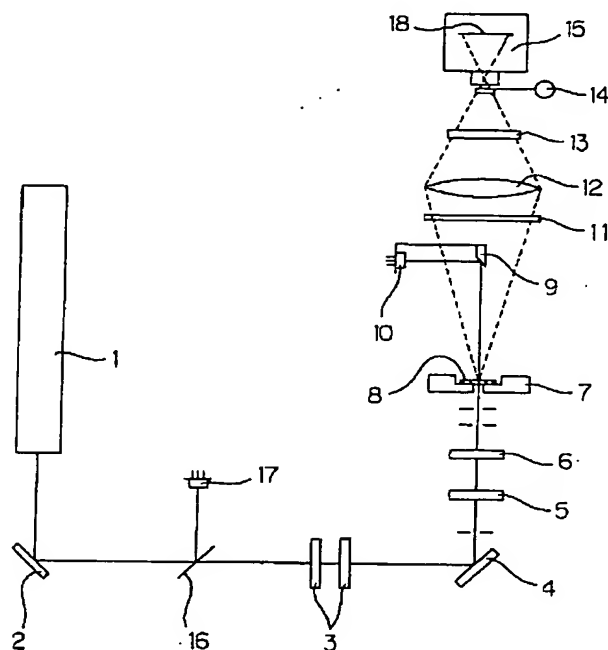
JJ20 JJ23 JJ25 KK04 MM03

(54) 【発明の名称】 ゲル化過程またはゲル状態の観測方法

(57) 【要約】

【課題】 非エルゴード性試料のゲル化過程またはゲル状態をリアルタイムで測定することのできる観測方法を提供する。

【解決手段】 本発明のゲル化過程またはゲル状態の観測方法は、非エルゴード性試料8に光を照射して得られる散乱光を、レンズ12、CCDカメラ15、受光素子18等の結像手段を通じて、二次元散乱強度データとして検出し、一定の散乱角 θ における二次元散乱強度データを抽出して解析することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】非エルゴード性試料に光を照射して得られる散乱光を、結像手段を通して二次元散乱強度データとして検出し、この検出されたデータの中から一定の散乱角における二次元散乱強度データを抽出して解析することを特徴とするゲル化過程またはゲル状態の観測方法。

【請求項2】一定の散乱角における二次元散乱強度データを所定範囲の方位角で抽出してアンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_\theta$ を求め、このアンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_\theta$ の経時変化を追跡することによって、非エルゴード性試料のゲル化点を特定する、請求項1記載のゲル化過程またはゲル状態の観測方法。

【請求項3】一定の散乱角における二次元散乱強度データを所定範囲の方位角で抽出して散乱強度頻度分布 $P < I >_\theta$ を求め、この散乱強度頻度分布 $P < I >_\theta$ の経時変化を追跡することによって、非エルゴード性試料のゲル化点を特定する、請求項1記載のゲル化過程またはゲル状態の観測方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非エルゴード性試料に光を照射して二次元散乱強度データを測定することにより、前記試料のゲル化過程またはゲル状態を測定する方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、散乱法による高分子ゲルの構造解析について数多くの研究がなされてきたが、この解析を困難なものとする理由の一つに、ゲルの構造不均一性が挙げられる。すなわち、高分子ゲルの構造には分子間の架橋に基づく不均一性が存在するため、統計力学における「物理量の位相空間平均と時間的平均が同等である」というエルゴード仮説が成立せず、単一観測点ではゲルの普遍的な物性を把握することができない。このような系は非エルゴード系と呼ばれ、高分子ゲル、ガラスがその範疇に含まれる。

【0003】かかる非エルゴード性試料の構造を解析し、ゲル化の過程やゲルの状態を観測するには、前記試料と同濃度の溶液に対応する熱揺らぎによる散乱挙動に加えて、分子間の架橋により熱揺らぎが凍結された効果を考慮しなければならず、散乱強度等の観測量を熱揺らぎ（動的揺らぎ）と、構造の不均一性に伴う静的揺らぎとに分離することが非常に重要となる。

【0004】また、非エルゴード系試料の構造を特定するには、(1) 構造不均一性に影響されない普遍的な物性を抽出すること、すなわち同濃度の架橋していない高分子溶液に対応する揺らぎを評価することと、(2) 構造不均一性を定量化し、演算によって算出可能なものにすることも重要である。従来法による高分子ゲルの揺らぎ分離法は、アンサンブル平均を併用した動的散乱測定に

よって行われていた。すなわち、特定の散乱角度において数分間程度の積算時間をかけて光散乱を測定し、これを十分な統計精度が得られるまで測定位置を変えて繰り返し行うことによって、非エルゴード性試料の構造解析が行われていた。

【0005】しかしながら、上記従来法では、1回の測定だけで揺らぎの成分を分離することは不可能であって、十分な統計精度を有する測定データを採取するには、試料を回転させたり、測定位置を変えて繰り返し測定する必要がある。このため、一つの試料の測定を行うのに数時間を要し、ゲル化のようにエルゴート系から非エルゴート系へ刻々と変化する様子をリアルタイムで測定すること、すなわち時系列での測定を行うことが困難であった。

【0006】そこで本発明の目的は、上記の問題点を解決し、非エルゴード性試料のゲル化過程またはゲル状態をリアルタイムで測定することのできる観測方法を提供することである。

【0007】

20 【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための、本発明のゲル化過程またはゲル状態の観測方法は、非エルゴード性試料に光を照射して得られる散乱光を、結像手段を通して二次元散乱強度データとして検出し、この検出されたデータの中から一定の散乱角における二次元散乱強度データを抽出して解析することを特徴とする（請求項1）。

30 【0008】上記本発明のゲル化過程またはゲル状態の観測方法によれば、散乱強度のデータを、結像手段を通して、一定の散乱角における二次元のデータとして一度に抽出することができるため、当該データを採取した時点における非エルゴード性試料のゲル化過程またはゲル状態を、前記試料の構造不均一性に影響されない普遍的な物性として観測することができる。

40 【0009】また、本発明の観測方法は、従来法に比べてデータ採取の時間効率が格段に向上しており、その結果、揺らぎの時系列測定、すなわち「その場測定」を行うことができる。従って、試料の経時変化に応じて上記散乱強度データの採取、解析を行うことで、非エルゴード性試料の構造不均一性が発現する過程を経時的に測定することが可能となり、ひいては不均一性の発現機構の解明につなげることが可能になる。

50 【0010】上記本発明のゲル化過程またはゲル状態の観測方法は、非エルゴード性試料に光を照射して得られる散乱光を、結像手段を通して二次元散乱強度データとして検出し、この検出されたデータの中から一定の散乱角における二次元散乱強度データを抽出した後、当該二次元散乱強度データを所定範囲の方位角で抽出してアンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_\theta$ を求め、このアンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_\theta$ の経時変化を追跡するものであるのがより好ましい（請求項2）。

【0011】上記アンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$

は、ゲル化の進行に伴って急激に増加する。従って、上記アンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$ の経時変化において変曲点が生じる時間を特定することにより、ゲル化が起こった時点（ゲル化点）を容易にかつ高い精度で特定することができる。また、上記本発明のゲル化過程またはゲル状態の観測方法は、非エルゴード性試料に光を照射して得られる散乱光を、結像手段を通して二次元散乱強度データとして検出し、この検出されたデータの中から一定の散乱角における二次元散乱強度データを抽出した後、当該二次元散乱強度データを所定範囲の方位角で抽出して散乱強度頻度分布 $P < I \rangle_e$ を求め、この散乱強度頻度分布 $P < I \rangle_e$ の経時変化を追跡するものであるのがより好ましい（請求項3）。

【0012】上記散乱強度の頻度分布 $P < I \rangle_e$ は、ゲル化の進行に伴って幅広い分布に変化しつつ（すなわち、強度分布がブロードになりつつ）、分布のピークが高強度側にシフトする。従って、上記散乱強度頻度分布 $P < I \rangle_e$ の分布形状や、散乱強度が急激に変化する時間を特定することにより、ゲル化点を容易にかつ高い精度で特定することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照しつつ本発明を詳細に説明する。

【二次元光散乱測定装置】図1は、二次元光散乱測定装置の光学系の概要を示す説明図である。本発明において、試料に光を照射して得られる散乱光は、図1に示す二次元光散乱測定装置を用いることにより、二次元散乱強度データとして検出される。

【0014】かかる二次元光散乱測定装置において、レーザー装置1から下向きに発せられたレーザー光線は、ミラー2で反射され、NDフィルタ3で強度が調節される。次いで、再度ミラー4で反射されて、1/4λ板5で円偏光にされ、さらに照射側偏光板6によって垂直偏光成分のみが抽出された上で、サンプルホルダー7にセットされた試料8に照射される。

【0015】試料8に照射された光のうち、当該試料8内で散乱されずにまっすぐ透過した光はビームトラップ9で透過光モニター10に導かれる。一方、試料8によって散乱した光は、受光側偏光板11で偏光成分を選択した後、結像手段としてのレンズ12を経て、散乱光量の強度調節機構としてのNDフィルタ13を通過する。さらに、シャッター機構14を持つCCDカメラ15等の、二次元的に配置された受光素子18内にて結像される。

【0016】こうして、受光素子内で円内に分布する二次元散乱強度データが一度に得られ、このデータを解析することで、試料8のゲル化過程またはゲル状態を観測することができる。なお、試料8に入射する光の強度は、ハーフミラー16を経て入射光量モニター17に導

かれた光の強度を検出して、適宜調整することができる。

【0017】【二次元散乱強度データ】図2は試料8にレーザー光線20を照射して得られる散乱強度データを示す概念図である。本発明の観測方法においては、図2(a)に示すように、散乱角 θ が 0° である点を中心として、同一の散乱角 θ での散乱強度データ21が同心円状に存在する。すなわち、同一の散乱角でのデータは円環状に存在しており、方位角 ϕ の違いによって様々な強度の散乱光データが存在している。この同一の散乱角 θ における散乱強度データをコンピュータ解析により求めることで、図2(b)に示す円環抽出データ22が得られる。

【0018】二次元散乱強度データ21は、二次元光散乱測定装置の受光素子の視野角特性や、レンズ12の性能等に応じて、通常散乱角 θ が $\pm 20^\circ$ 程度の範囲で一度にデータを取り込むことができる。なお、図2(b)に示す円環抽出データ22のうち、図の左側にある欠損部23は、ビームトラップ9による影である。円環抽出データ22を作製する際には、ビームトラップ9の影によってデータを得ることができない領域を除いて、できるだけ方位角 ϕ の範囲を広くとってデータを採取するのが好ましい。

【0019】さらに、本発明の観測方法において、二次元散乱強度データの測定に要する時間は、1回のデータ採取につき数秒、多くても数十秒の間で十分である。従って、適宜間隔を設けてデータ採取を行うことにより、試料のゲル化過程における構造変化や状態変化を経時的に追跡することができる。

【0020】図3は、非エルゴード性試料のある時点での二次元散乱強度データから、一定の散乱角 θ のデータを抽出し、こうして得られた円環抽出データを「方位角 ϕ -散乱強度」のグラフで表したものである。上記第1の方法によりゲル化点を特定するには、まず、図3に示すような、一定の散乱角 θ において抽出された散乱強度データからバックグラウンドの散乱強度を差引き、所定範囲の方位角 ϕ （図3の場合 $\phi = 0^\circ \sim 360^\circ$ 、但し、 $180^\circ \sim 200^\circ$ 付近の欠損部を除く）において散乱強度データの平均をとることにより、アンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$ を求める。次いで、アンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$ を経時的に逐次測定し、その変化を、図4に示す「時間-アンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$ 」のグラフに表せばよい。このグラフにおいて変曲

点が見られる時点がゲル化点となる。

【0021】図4に示すデータは、所定濃度（690mM）のN-イソプロピルアクリルアミド（NIPA）に架橋剤N，N'-メチレンビスアクリルアミド（BIS）を添加し、レドックス重合にてハイドロゲルを形成した際の、アンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$ （散乱角 $\theta = 15.6^\circ$ ）の経時変化を示したものである。上記レドックス重合においては、NIPAにBISを添加した後、開始剤としての過硫酸アンモニウム（APS）を加えて蒸留水に溶解し、脱気処理を施して冷却し、重合促進剤としてのN，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン（TEMED）を加えて攪拌した。さらに、これを20℃に保った専用セルに注入することにより重合を開始させた。

【0022】この図より明らかなように、上記ハイドロゲルにおいては、経過時間30分付近でアンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$ が急激に変化しており、グラフに変曲点が生じている。この変曲点がハイドロゲルの生成と*

$$P(\langle I \rangle_T)$$

$$= H(\langle I \rangle_T - \langle I_F \rangle_T) \exp \left[- \frac{\langle I \rangle_T - \langle I_F \rangle_T}{\langle I \rangle_E - \langle I_F \rangle_T} \right] \quad (1)$$

【0025】（式中、 $\langle I \rangle_r$ は散乱強度の時間平均を示し、 $\langle I_F \rangle_r$ は散乱強度の動的な揺らぎ成分の時間平均を示し、 $\langle I \rangle_e$ はアンサンブル平均散乱強度を示す。また、 $H(x)$ はヘビサイド(Heaviside)のステップ関数を表し、 $x < 0$ のとき $H(x) = 0$ 、 $x \geq 0$ のとき $H(x) = 1$ である。)上記式(1)を変形すると下記式(2)

【0026】

【数2】

$$\ln [P(\langle I \rangle_T)]$$

$$= - \frac{\langle I \rangle_T - \langle I_F \rangle_T}{\langle I \rangle_E - \langle I_F \rangle_T}$$

$$= - [1 / (\langle I \rangle_E - \langle I_F \rangle_T)] \cdot \langle I \rangle_T + [\langle I_F \rangle_T / (\langle I \rangle_E - \langle I_F \rangle_T)] \quad (2)$$

【0027】（式中、 $\langle I \rangle_r$ 、 $\langle I_F \rangle_r$ 、 $\langle I \rangle_e$ および $H(x)$ は前記と同じである。）図5(b)は、図5(a)に示す散乱強度の頻度分布の縦軸を自然対数値に変換したグラフである。このグラフにおけるピーク値より高強度側におけるデータの傾きを最小二乗法によって求めたものが、前記式(2)中の式(3)：

【0028】

【数3】

*が対応していることから、かかる時点がゲル化点として特定することができる。

【ゲル化点を特定する第2の方法】本発明の観測方法のうち、非エルゴード性試料のゲル化点を特定する第2の方法は、前述のように、一定の散乱角における二次元散乱強度データを所定範囲の方位角で抽出して散乱強度頻度分布 $P < I \rangle_e$ を求め、この散乱強度頻度分布 $P < I \rangle_e$ の経時変化を追跡して、散乱強度頻度分布 $P < I \rangle_e$ の分布形状や散乱強度が急激に変化する時間を特定するものである。

【0023】図3に示す円環抽出データからバックグラウンドの散乱強度を差引いた後、データを散乱強度の順に並び替えることによって、同一散乱角 θ における散乱強度データの頻度分布（図5(a)参照）に変換することができる。散乱強度の頻度分布 $P(\langle I \rangle_r)$ は式(1)で表される。

【0024】

【数1】

$$- [1 / (\langle I \rangle_E - \langle I_F \rangle_T)] \quad (3)$$

【0029】で表される部分に相当する。上記第2の方法によりゲル化点を特定するには、まず、図3で表される一定の散乱角 θ において抽出された散乱強度データを用いて、図5(a)で表される散乱強度データの頻度分布図を作成する。次いで、散乱強度頻度分布の経時的に逐次測定し、その変化を、図6に示す「時間-出現頻度」のグラフに表せばよい。このグラフにおいて分布形状がブロードに大きく変化したり、あるいはピーク値が大きく高強度側に移動した時点がゲル化点となる。

【0030】図6に示すデータは、所定濃度（690mM）のN-イソプロピルアクリルアミド（NIPA）に架橋剤N，N'-メチレンビスアクリルアミド（BIS）を添加し、レドックス重合にてハイドロゲルを形成した際の、散乱強度頻度分布（散乱角 $\theta = 15.6^\circ$ ）の経時変化を示したものである。前記レドックス重合の手段は、前述と同じである。

【0031】この図より明らかなように、上記ハイドロゲルにおいては、経過時間29分から30分の間で、急激に分布がブロードになり、ピーク値も大幅に高強度側に移動している。この変化とハイドロゲルの生成とが対応していることから、かかる時点がゲル化点として特定することができる。上記式(1)～(3)におけるアンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$ は、全散乱強度データのアンサンブル平均により求められる。

【0032】また、散乱強度の動的な揺らぎ成分の時間平均を示す $\langle I_f \rangle_t$ は、式(3)で表される傾きの逆数からアンサンブル平均散乱強度 $\langle I \rangle_e$ を差引いた値として求められる。従って、本発明における二次元散乱強度データを上記式にて演算することにより、散乱強度データの動的揺らぎ成分と静的揺らぎ成分への分離・解析、ならびに非エルゴード性試料における構造不均一性の定量化を容易に行うことができ、かつ単一観測点による測定値を積算する従来の方法に比べて極めて高い精度でもって、ゲル化過程またはゲル状態の観測を行うことができる。

【0033】さらに、 $\langle I_f \rangle_t / \langle I \rangle_e$ は、平均散乱強度中に動的散乱成分が占める割合を示すため、ゲル等の非エルゴード性試料における硬さの指標として用いることができる。測定試料がゲルの場合、この値が1に近いほど溶液に近い柔らかいゲルであることを示し、0に近いほど硬いゲルであるといえる。【変更例】本発明に用いられる二次元光散乱測定装置（図1参照）においては、レンズ12に代えて、球面ミラーを用いて結像させてもよい。

【0034】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のゲル化過程またはゲル状態の観測方法によれば、散乱法を用いた*

*従来の方法に比べ極めて短時間で、かつ高い精度でもってゲル化の過程またはゲル状態を観測することができる。従って、本発明の方法はゲル等の構造解析に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる二次元光散乱測定装置における光学系の概要を示す説明図である。

【図2】同図(a)は散乱角 θ および方位角 ϕ を示す概念図であって、同図(b)は同一の散乱角における散乱強度データを抽出した円環抽出データを示す模式図である。

【図3】一定の散乱角において抽出された二次元散乱強度データを示すグラフである。

【図4】アンサンブル平均散乱強度の経時変化を示すグラフである。

【図5】同図(a)は、図3に示すデータの頻度分布を示すグラフであり、同図(b)は同図(a)の縦軸を自然対数で表したグラフである。

【図6】散乱強度頻度分布の経時変化を示すグラフである。

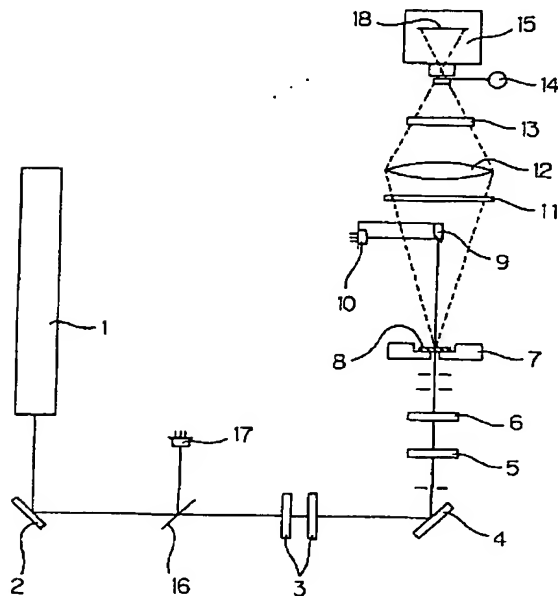
【符号の説明】

8 試料

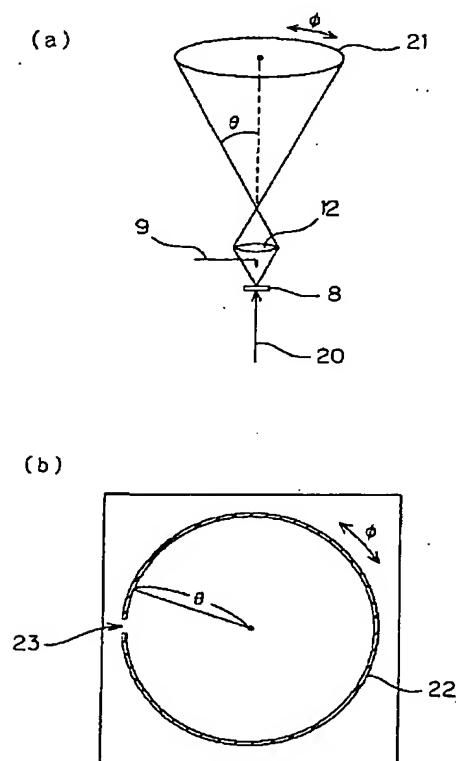
θ 散乱角

ϕ 方位角

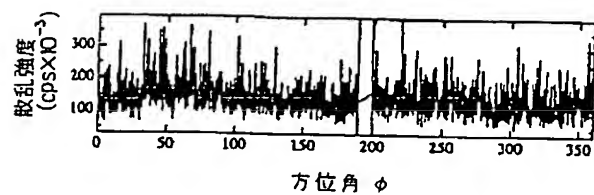
【図1】



【図2】

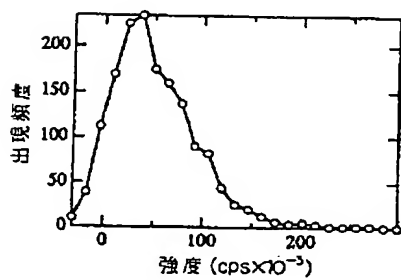


【図3】

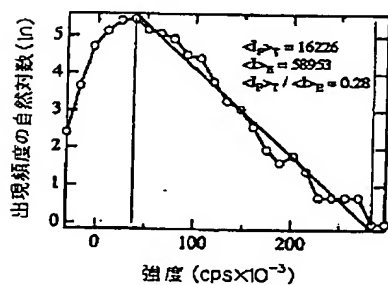


【図5】

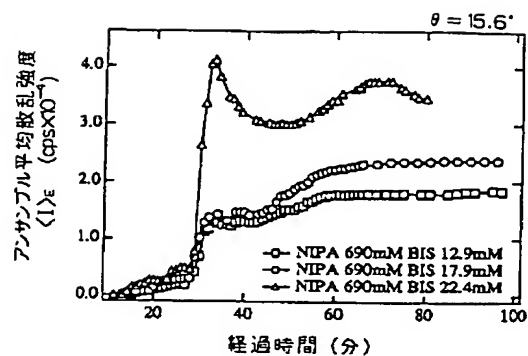
(a)



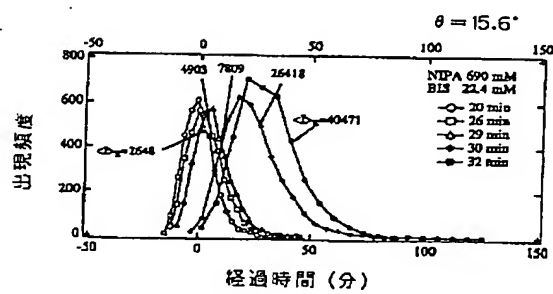
(b)



【図4】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.